

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-232035

(P2000-232035A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000. 8. 22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
H 0 1 G 4/30	3 1 1	H 0 1 G 4/30	3 1 1 Z 5 E 0 0 1
4/12	3 6 4	4/12	3 6 4 5 E 0 8 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-32911

(22) 出願日 平成11年2月10日 (1999. 2. 10)

(71) 出願人 000134257

株式会社トーキン

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 清田 敦史

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AH00 AH01 AH09 AJ01

AJ02

5E082 AB03 BC40 EE04 EE35 FG06

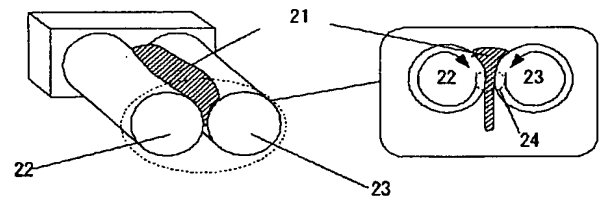
FG26 FG41 FG54 LL02 MM24

(54) 【発明の名称】 セラミック電子デバイスの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 セラミック電子デバイスの製造工程を簡略化する。

【構成】 本発明では積層セラミックコンデンサや積層型圧電アクチュエータ、圧電トランス等のセラミック電子デバイスの製造に用いられる機能性セラミックグリーンシートの製造において、誘電体セラミックスの原料となる各種酸化物と有機結合剤、分散剤を所定量秤量し、ミキサーやロール等の分散混練装置で前記各種酸化物と有機結合剤、分散剤を混練し高粘度のスラリーとし、該スラリーを複数のロール間を通過させて所定厚みの非仮焼セラミックグリーンシートを連続的に製造する。この非仮焼セラミックグリーンシートを用いて電極の印刷、積層を行った後焼成し、場合によって切断、外部電極の焼き付け等によりセラミック電子デバイスが得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックスの原料となる各種酸化物と有機結合剤、分散剤を所定量秤量し、ミキサーやロール等の分散混練装置で前記各種酸化物と有機結合剤、分散剤を混練し高粘度のスラリーとし、該スラリーを複数のロール間を通過して一定厚みのセラミックグリーンシートを連続的に製造し、該セラミックグリーンシートに電極を印刷したものを、焼成することを特徴とするセラミック電子デバイスの製造方法。

【請求項 2】 セラミックスの原料となる各種酸化物と有機結合剤、分散剤を所定量秤量し、ミキサーやロール等の分散混練装置で前記各種酸化物と有機結合剤、分散剤を混練し高粘度のスラリーとし、該スラリーを複数のロール間を通過して一定厚みのセラミックグリーンシートを連続的に製造し、該セラミックグリーンシートに電極を印刷したものを積層し、焼成することを特徴とするセラミック電子デバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 積層セラミックコンデンサや積層型圧電アクチュエータ、圧電トランス等のセラミックス電子デバイスの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 セラミック電子デバイスの製造に用いられる機能性グリーンシートを製造する際は、まずセラミックスの原料である各種酸化物をボールミル等の分散混練装置にて混練し、それを仮焼し、再びボールミル等で粉碎する。そうして得られたセラミックスを用いて、有機結合剤、溶剤を加え、ミキサー等の分散混練装置によって分散混練を行うことによりスラリーを作成する。そのスラリーを用いて、図 1 に示すようなドクターブレード法により機能性グリーンシートは製造される。PET フィルム巻き出し 11 より巻き出された PET フィルム 12 上に、ロール部 13 に取り付けられたスラリータンク 14 からスラリー 15 をギャップ 16 より塗布し、その後乾燥炉 17 を通して乾燥させグリーンシートを成形、そしてシート巻き取り 18 により巻き取って保管する。そのシートを打ち抜き、電極層を塗布して、単層もしくは積層のセラミック電子デバイスとして用いる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 現在のセラミック電子デバイスに用いる機能性グリーンシートは、セラミックスの原料となる各酸化物をミキサー等の分散混練装置により混練し、その混練物を仮焼を行って反応させ、それを再び分散混練装置によって粉碎したセラミックスを用いて製造する。この手法だと、成膜を行うまでに工程数が非常に多く、そしてその工程を行うための設備も必要となるため、製造コストと時間が非常にかかる。

【0004】 グリーンシートの製造方法として一般的なドクターブレード法ではスラリー粘度の高いものは使用

することができない。それゆえにスラリー粘度を低くするために、多量の水または溶剤を使用する。そのために、成膜工程の中に乾燥工程が必要不可欠である。また、未仮焼セラミックのようにスラリー組成が均一でない場合には成分の偏りが生じることがある。

【0005】 また、厚膜成膜の場合では、その厚みのために乾燥時間が長く必要となり、表面が先に乾燥してしまった時に乾燥後に表面が荒れるなど、条件も困難なものとなる。従って、厚膜単層、または内部電極間の広い積層体の製造においては、薄膜のグリーンシート複数枚積層する事になる。例えば内部電極層間が 500  $\mu\text{m}$  ある積層圧電トランスにおいて、50  $\mu\text{m}$  のグリーンシートしか成膜できなければ、内部電極層を持つ生シート間に 9 枚の調整用生シートを重ねて挟まなくてはならない。この際に 500  $\mu\text{m}$  の内部電極層を有する生シートを成膜することができれば、この積層工程の能力が向上し、また高粘度のスラリーを用いることができれば溶剤量を減らすことにより、その分低コストで圧電トランスを提供することができる。

【0006】 本発明の目的は、仮焼を省略させ、ドクターブレード法では困難な厚膜までのグリーンシートを自由に成膜することを可能とし、より低コストなセラミック電子デバイスの製造法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記問題点を解決するために、本発明では積層セラミックコンデンサや積層型圧電アクチュエータ、圧電トランス等のセラミック電子デバイスの製造に用いられる機能性セラミックグリーンシートの製造において、誘電体セラミックスの原料となる各種酸化物と有機結合剤、分散剤を所定量秤量し、ミキサーやロール等の分散混練装置で前記各種酸化物と有機結合剤、分散剤を混練し高粘度のスラリーとし、該スラリーを複数のロール間を通過させて所定厚みの非仮焼セラミックグリーンシートを連続的に製造する。

【0008】 この非仮焼セラミックグリーンシートを用いて電極の印刷、積層等を行った後焼成し、場合によって切断、外部電極の焼き付け等によりセラミック電子デバイスが得られる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 製膜を高濃度スラリーを用いることのできるロールを用いて行う。高濃度スラリーとすることにより、原料酸化物を混練して仮焼無しで成膜しても組成の偏析を避けることができる。また、低コストで厚膜まで自由な膜厚のグリーンシートを製造することができる。

【0010】 このようにして作成したグリーンシートに従来と同様にスクリーン印刷等で電極を形成し、必要枚数積層し、焼成を行う。

【0011】 必要に応じて、切断し、研磨、メッキ、外部電極の焼き付け、樹脂コーティングを行うことによ

り、積層セラミックコンデンサや積層型圧電アクチュエータ、圧電トランス等のセラミック電子デバイスを製造する。

#### 【0012】

【実施例】（実施例1）化学組成が  $Pb(Mn \cdot Sb)_{0.10}Ti_{0.45}Zr_{0.45}O_3$  となる様に  $PbO$ 、 $MnO$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO$  それぞれの酸化物粉末原料を秤量、ブレ混合を行った。

【0013】従来のドクターブレード法ではセラミックス粉末 5 kg に対し、1500 ml のエチルセルソルブとブチルカルビノール混合溶剤、バインダー 260 g を用いて低粘度のスラリー 15 を作成してグリーンシートを成形する。

【0014】実施例ではこの条件と同量のバインダー 260 g に、溶剤はドクターブレード法の 3 分の 1 である 500 ml を加え、100°C に加熱し、バインダーを溶かしてビヒクルを作成した。

【0015】このビヒクルと 5 kg のブレ混合粉末を 2 本のロール（図 2）上にのせる。そして 2 本のロール 22、23 それぞれの回転速度を変えることによって混練 20 を行った。ロール 22、23 の回転によりロール間から落ちてきたスラリーを再び上部よりロールを通す。それ＊

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	引張強度 (kg/mm <sup>2</sup> )
ドクターブレード	4.6	0.52
ロール	5.0	0.46

【0020】このロール成膜グリーンシートに外部電極を塗布し、積層、熱プレスした後に焼結を行い、外部電極を塗布して圧電トランス（図 3）を製造した。この圧電トランスの振動子特性  $Cd1$ 、 $C1$ 、 $Cd2$ 、 $C2$ 、 $L1$ 、 $L2$ 、 $R$  30 1、 $R2$ （入力部が 1、出力部が 2）をそれぞれ測定した結 ※

入力部	$Cd$ (nF)	$C$ (nF)	$L$ (mH)	$R$ ( $\Omega$ )	$\gamma$
従来法	25.2	1.37	5.27	4.54	18.4
ロール法	25.6	1.31	5.49	6.32	19.5
入力部	$Cd$ (nF)	$C$ (nF)	$L$ (mH)	$R$ ( $\Omega$ )	$\gamma$
従来法	$2.55 \times 10^{-2}$	$6.36 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^2$	$9.97 \times 10^1$	4.01
ロール法	$2.46 \times 10^{-2}$	$6.42 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^2$	$8.20 \times 10^1$	3.83

$Cd$ ；制動容量、 $C$ ；等価直列容量、 $L$ ；等価直列インダクタンス

$R$ ；等価直列抵抗、 $\gamma$ ：容量比

【0022】以上より仮焼無しで行ったロール成膜グリーンシートを用いた積層デバイスは、仮焼粉碎を行ったものをドクターブレード法にて製造したグリーンシートによる積層デバイスと比較して遜色ない。本実施例では積層圧電トランスの例で示したが、ロール成膜グリーンシートは厚くできるので、一枚で単板型の圧電トランスとして適用することもできる。

【0023】（実施例 2）実施例 1 と同様に、化学組成が  $Pb(Mn_{0.50}WO_{0.50}O_3 - Pb(Ni_{0.33}Nb_{0.67}O_3 - PbTiO_3$  となる様に  $PbO$ 、 $Mg$  50

＊を数回繰り返すことにより粉末は十分に分散される。

【0016】そして十分に混練された時点で、徐々にギャップ 24 を調整していき目標の膜厚に設定する。この際、工程が進むにつれロール 22、23 の回転速度を落としてやり、シート表面や膜厚の誤差を小さくしてやる。膜厚 500  $\mu m$  を目標としてロール間のギャップを 500  $\mu m$  に設定した。その結果、 $\pm 10 \mu m$  という誤差でグリーンシートを得ることができた。このセラミックグリーンシートは、従来のものと比べ 3 分の 1 しか溶剤 10 を使っていないために乾燥は簡略化することができる。

【0017】このシートの密度に関しては従来の生シートが 4.6 g/ml であるのに対し、ロールによる成膜生シートは 5.0 g/ml であった。これはロールによる成膜では成膜時に圧力がかかるために若干高くなっている。

【0018】シートの引っ張り強度についても、ドクターブレードによる生シートは 0.52 kg/mm に対しロール成膜生シートが 0.46 kg/mm と若干低いものとなっているが、ハンドリング上問題はない。

#### 【0019】

【表 1】シート特性データ

※果、仮焼を行ってドクターブレード法にて製造した圧電トランスと比較してもほとんど差は見られなかった。

（表 2）

#### 【0021】

【表 2】動子特性比較

入力部	$Cd$ (nF)	$C$ (nF)	$L$ (mH)	$R$ ( $\Omega$ )	$\gamma$
従来法	25.2	1.37	5.27	4.54	18.4
ロール法	25.6	1.31	5.49	6.32	19.5
入力部	$Cd$ (nF)	$C$ (nF)	$L$ (mH)	$R$ ( $\Omega$ )	$\gamma$
従来法	$2.55 \times 10^{-2}$	$6.36 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^2$	$9.97 \times 10^1$	4.01
ロール法	$2.46 \times 10^{-2}$	$6.42 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^2$	$8.20 \times 10^1$	3.83

$O$ 、 $WO_3$  等のそれぞれの酸化物粉末原料の秤量を行い、そこに有機結合剤、分散剤を所定量秤量したものを加え、ロール上で分散混練、及びグリーンシートの成膜を行った。

【0024】このグリーンシートに電極を塗布し、積層、熱プレスを行い、その後に焼結、外部電極を塗布して、積層セラミックスコンデンサー（図 4）を作成した。このセラミックスコンデンサーの静電容量を測定したところ 10  $\mu F$  であった。これと同様の材料、構造のセラミックスコンデンサーをドクターブレード法を用いて製造した場合、静電容量はロールを用いた場合と同様に 10  $\mu F$  となる。

【0025】以上の様にロール成膜により仮焼無しで製

造した積層デバイスは、粉碎仮焼を行いドクターブレードにより製造した積層デバイスと比較しても遜色無い。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明ではロールを用いて機能性グリーンシートを成膜する。分散混練機であるロールを用いるために、セラミックスの原材料である各酸化物を混練することができ、また、ロール間のギャップによりその膜厚を決定することができ、全体の製造工程を簡略化することができる。

【0027】また、ドクターブレード法では困難な高粘度のスラリーを用いて成膜をすることができるため、水、有機溶剤を減らすことができ、厚膜の成膜時に問題となる乾燥を簡略化することができることから、ドクターブレード法では困難な厚膜のグリーンシートを容易に成形することができる。これにより、厚みの大きい単層、もしくは積層電子デバイスを低コストで容易に提供することができる。

【0028】また、本発明では、仮焼行程を省略できる。これはセラミック電子デバイスの製造において、大

幅な行程の簡略化と、コストの削減となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のロールに関する説明図

【図2】従来のドクターブレード法に関する説明図

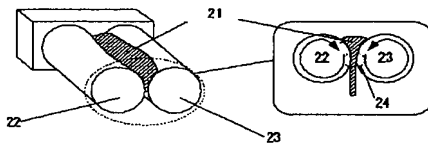
【図3】本発明の圧電トランス

【図4】本発明の積層コンデンサー

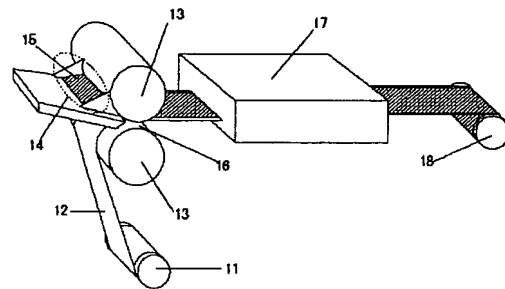
#### 【符号の説明】

- 11 PETフィルム巻出し
- 12 PETフィルム
- 13, 22, 23, 10 ロール
- 14 スラリータンク
- 15, 21 スラリー
- 16, 24 ギャップ
- 17 乾燥機
- 18 PET巻き取り
- 31, 41 内部電極
- 32, 42 外部電極
- 33, 43 セラミック

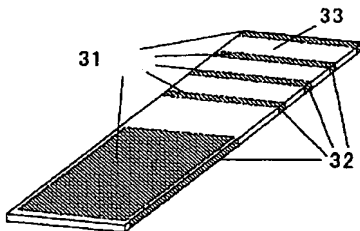
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

